

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

DERWENT-ACC-NO: 1980-91161C

DERWENT-WEEK: 198051

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: High corrosion resistance ferritic stainless steel -
consists of carbon, nitrogen, silicon, manganese,
sulphur, chromium molybdenum, copper and/or nickel and
iron

*Stainless steel
coating $MnCr_2O_4$
> 500 Å
Spinel?*

PATENT-ASSIGNEE: NIPPON STEEL CORP[YAWA]

PRIORITY-DATA: 1979JP-0048543 (April 21, 1979)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 55141545 A	November 5, 1980	N/A	000	N/A
JP 82019179 B	April 21, 1982	N/A	000	N/A

INT-CL (IPC): C21D009/52, C22C038/22, C23F007/04

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 55141545A

BASIC-ABSTRACT:

Steel consists of <0.12% C, <0.013% N, <1.0% Mn, <0.010% S, 16-19% Cr,
0.75-1.25% Mo, additional <1.0% Cu and/or <1.5% Ni and the balance of Fe with
incidental impurities, and having surface film of either (a) main Cr_2O_3 of
thickness >25 Angstroms, or (b) main $MnCr_2O_4$ or $MnCr_2O_4$ with $MnSiO_3$ of >500
Angstrom thickness. *0.05 μm*

103 - thickness - 1, 2, 3

The steel has improved coherence or corrosion resistance partic. to SO_2 gas.

TITLE-TERMS: HIGH CORROSION RESISTANCE FERRITE STAINLESS STEEL CONSIST
CARBON

NITROGEN SILICON MANGANESE SULPHUR CHROMIUM MOLYBDENUM COPPER
NICKEL IRON

ADDL-INDEXING-TERMS:

SURFACE FILM CHROMIUM TRI OXIDE CARBON NITROGEN SILICON SULPHUR

DERWENT-CLASS: M27

CPI-CODES: M27-A04; M27-A04C;

①⑨ 日本国特許庁 (JP)

① 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—141545

⑤ Int. Cl.³
C 22 C 38/22

識別記号

庁内整理番号
6339—4K

④ 公開 昭和55年(1980)11月5日

C 22 C 38/44

CBW
CBW

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑭ 高耐食性フェライトステンレス鋼

横浜市磯子区洋光台 3—5—29

⑯ 特 願 昭54—48543

⑰ 発 明 者 大木伸栄

相模原市共和 3—2—25

⑱ 出 願 昭54(1979)4月21日

⑰ 発 明 者 渡辺俊雄

町田市金森1308—50

特許法第30条第1項適用 昭和54年3月5日
日本鉄鋼協会第97回講演大会において発表

⑰ 発 明 者 田中靖二

相模原市鹿沼台 2—14—7

⑰ 発 明 者 財前孝

東京都杉並区西荻北 4—37—12

⑱ 出 願 人 新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町 2 丁目 6
番 3 号

⑰ 発 明 者 山崎恒友

藤沢市片瀬山 3—1—5

⑲ 代 理 人 弁理士 大関和夫

⑰ 発 明 者 稲垣博巳

明 細 書

1. 発明の名称

高耐食性フェライトステンレス鋼

2. 特許請求の範囲

(1) C 0.12%以下、N 0.013%以下、Si 1.0%以下、Mn 1.0%以下、S 0.010%以下、Cr 16~19%、Mo 0.75~1.25%、残部は製鋼上不可避の不純物および鉄からなる鋼で、(a) Cr_2O_3 を主たる組成とする厚さが $25\text{ }\mu\text{m}$ 以上の表面皮膜、あるいは (b) $MnCr_2O_4$ または、 $MnSiO_3$ を含む $MnCr_2O_4$ を主たる組成とする厚さ $500\text{ }\mu\text{m}$ 以上の表面皮膜の (a)、(b) いずれかを有することを特徴とする高耐食性フェライトステンレス鋼。

(2) C 0.12%以下、N 0.013%以下、Si 1.0%以下、Mn 1.0%以下、S 0.010%以下、Cr 16~19%、Mo 0.75~1.25%にさらに Cu 1.0%以下および Ni 1.5%以下の一方または両方を含み、且 Cu と Ni が共存する場合には、それぞれの量が第3図に示すダブル・ハッチングの領域 A B C' D の範囲内にあり、残部は製鋼上不可避の不純物お

(1)

よび鉄からなる鋼で、(a) Cr_2O_3 を主たる組成とする厚さが $25\text{ }\mu\text{m}$ 以上の表面皮膜、あるいは (b) $MnCr_2O_4$ または $MnSiO_3$ を含む $MnCr_2O_4$ を主たる組成とする厚さ $500\text{ }\mu\text{m}$ 以上の表面皮膜の (a)、(b) いずれかを有することを特徴とする高耐食性フェライトステンレス鋼。

3. 発明の詳細な説明

本発明は高耐食性フェライトステンレス鋼に関し、特に耐腐蝕性にすぐれた表面皮膜を有するステンレス鋼に係るものである。

近年、家庭用電気機器、厨房器具、建築用材、自動車部品などにフェライトステンレス鋼の需要が高まりつつある。これらに要求される材料特性は、これまで主として使用されてきた SUS304 に代替しうる特性に近いものであり、特に耐食性、とりわけ SO_2 ガス耐食性 (耐硫黄性) に対する要求がよく、また、価格的にも廉い必要があった。

従来、フェライトステンレス鋼のうち、もっとも良く知られている材料は 430 系のステンレス鋼で、とりわけ同系統で耐食性のよい材料は SUS434

(2)

である。しかしながら、SUS434といえども、同一成分でありながら耐食性に劣るという結果が屢々みられ、必ずしもSUS434で期待する目標を達しうるとは言いがたく、その対応に種々の検討が加えられていることはよく知られているところである。

本発明者らは、上記事情に鑑み、フェライトステンレス鋼の耐食性におよぼす表面皮膜の影響に着目し、それらの相互の関係および表面皮膜の組成・構造におよぼす合金元素（材料の主要合金元素）の効果を明らかにするため、一連の実験をおこなった。

その結果、種々の腐食環境においてすぐれた耐食性を示す表面皮膜には、特定の組成・構造を有するものがあり、それを生成せしめるためには、材料の組成がそれに相応するものでなければならぬとの知見を得た。

通常、クロム鋼の酸化皮膜は加熱雰囲気中の酸素ポテンシャルに応じて、 Cr_2O_3 、 FeCr_2O_4 、 Fe_3O_4 および FeCr_2O_4 が生成されるといわれているが、本発明者らの実験結果では、 H_2 - H_2O 雰囲気のような低酸素ポテンシャルの雰囲気では、酸化皮膜の主たる組成は、それぞれ、 Cr_2O_3 、 MnCr_2O_4 およ

(3)

または $\text{Mn}(\text{Cr}\cdot\text{Fe})_2\text{O}_4$ 、などに表示される化合物を形成する。

そして、これらの物質はオージェ電子分光法またはX線回折による格子常数の精密測定で容易に同定することができる。しかし、化学的性質などは、化合物の母体とほとんどかわらないので、ここでは便宜上 Cr_2O_3 、または MnCr_2O_4 と表示することとする。

フェライトステンレス鋼の耐食性は鋼の化学組成およびそれによってきまる表面皮膜の組成に依存するが、皮膜の組成は皮膜の生成条件すなわち酸化条件によって大きく支配される。もっともすぐれた耐食性を示す表面皮膜は Cr_2O_3 で、次いで MnCr_2O_4 、および MnSiO_3 を含む MnCr_2O_4 である。したがって Cr_2O_3 単独の皮膜を生成せしめることが耐食性向上にもっとも大きい効果がある。

しかしながら、理由は不明であるが、 Cr_2O_3 単独の皮膜は素地に対して密着性が悪く、腐食環境に曝すと往々にして剥離して、耐食性向上効果を失うことがある。これに対して、皮膜/素地界面

(5)

特開昭55-141545(2)

び MnSiO_3 であることが判明した。しかも、この酸化皮膜を詳細に検討すると、皮膜は上記の化合物の一つからなることは稀で、このほか Mn_3O_4 、 SiO_2 などを含むこともある。また鋼がTi、Nb、Zrなどの安定化元素や、稀土類元素を含む場合は、これらの元素の酸化物を含有する。しかしながら、前記化合物の内、 Cr_2O_3 または MnCr_2O_4 を主たる組成とする表面皮膜については、夫々90%以上が Cr_2O_3 および MnCr_2O_4 からなるものであり、さらに MnSiO_3 を含む MnCr_2O_4 が主たる組成をなす表面皮膜についても、その90%以上が MnSiO_3 を含む MnCr_2O_4 からなるものであるため、これらの皮膜を単に夫々 Cr_2O_3 、 MnCr_2O_4 、あるいは MnSiO_3 を含む MnCr_2O_4 から成る、と表現しても一向に差し支えないものである。また、 Cr_2O_3 あるいは MnCr_2O_4 といえども、これらの化合物が安定に生成される酸素ポテンシャルの雰囲気でも、これらよりも高次の酸化物が生成される酸素ポテンシャルに近い場合は、 Cr^{3+} に、 Fe^{3+} または他の3価の陽イオンが置換することがあり、 $(\text{Cr}\cdot\text{Fe})_2\text{O}_3$

(4)

付近に、 MnCr_2O_4 および、または MnSiO_3 、あるいは SiO_2 が介在すると密着性が一段と向上し、すぐれた耐食性を発揮するに至る。それゆえ、もっとも望ましい表面皮膜の組成・構造は、主成分が Cr_2O_3 で、これに MnCr_2O_4 、 MnSiO_3 および SiO_2 の一方または双方を含むものである。次いで、 MnCr_2O_4 および MnCr_2O_4 に MnSiO_3 を共存するものを主たる組成とする皮膜である。

MnCr_2O_4 または MnSiO_3 の生成は鋼の主要成分元素であるCr、Mn、およびSiに基くものであり、その生成条件は雰囲気中の酸素ポテンシャル、および温度にあることは論をまたない。第1図は光輝焼鈍した合金1（第1表）の酸化皮膜の組成と雰囲気中の酸素ポテンシャル P_{O_2} との関係を示すものである。Mn、Siなどを含まない純粋な合金5（17Cr-1Mn-Fe合金、第1表）においては、実線A BとC Dとの間の領域で Cr_2O_3 を生成し、C DとE Fとの間では、 FeCr_2O_4 を生成するのに対し、Mn、Siを含む合金1（SUS430相当）では点線A' B'と実線E Fとの間で、 MnCr_2O_4 を生成し、900

(6)

て以下の温度領域では、 MnCr_2O_4 に加えて、皮膚／素地界面に近く MnSiO_3 も生成することが、オージェ電子分光法で確かめられた。なお、厳密には、これらの化合物のほか、 SiO_2 が含有されており、その存在形態は皮膚全体に分散するものと、皮膚／素地界面に存在する場合とがある。

第2図に、 Cr_2O_3 および MnCr_2O_4 または MnSiO_3 を含む MnCr_2O_4 の皮膚の厚さが耐食性におよぼす影響を示したが、 Cr_2O_3 皮膚は 25Å の厚さでも耐食性を向上しはじめるが、 MnCr_2O_4 または MnSiO_3 を含む MnCr_2O_4 は 500Å をこえて厚さが増加すると、耐食性が増大し、 Cr_2O_3 、 MnCr_2O_4 、 MnSiO_3 を含む MnCr_2O_4 のいずれも素材に比較し、すぐれた耐食性を示すことが明らかである。さらに、Cu、Ni を添加した材料は、 MnCr_2O_4 または MnSiO_3 を含む MnCr_2O_4 の皮膚の生成を助長し、耐食性を一段と向上せしめる。また、表面皮膚が不完全な場合、欠陥部が硫酸水溶液にさらされると Cu が溶出して陰極反応により欠陥部に選択的に析出して陽極反応を阻止するため表面皮膚の欠陥を補う作用を有

(7)

する。そのほか Cu^{++} の還元反応が陰極反応に加わるため鋼の自然電極電位を貴方向へ移行させる作用もある。特に、Ni と共存すると耐食性を向上せしめる有効 Cu 量を少なくすることができ、その相互の関係は第3図に示すとおりである。図の△領域 (A B 曲線の左側) は通常の SUS 434 と同等の腐食度、○領域 (A B D C 域) は SUS 434 よりすぐれ、◎領域 (D C 曲線の右側) は著しくすぐれた成分領域を示す。

図中1点領域は通常のフェライトステンレス鋼に許される Ni 含有量の上限を、E F 線は Cu による熱間加工ワレ感受性を示す限界を要わす。したがって、A B C' D 領域が通常のフェライトステンレス鋼として許される Ni 量で、しかも熱間加工が容易で、なおかつ耐食性のいちぢるしくすぐれた成分系といえることができる。

以上のとおり、 Cr_2O_3 、 MnCr_2O_4 または MnSiO_3 を含む MnCr_2O_4 を表面皮膚に有するフェライトステンレス鋼は、硫酸腐食環境においてすぐれた耐食性を示し、これらの皮膚は一定の生成条件にお

(8)

いてのみ生成され、材料の化学組成も重要な因子であることが知られる。

すなわち、本発明は、以上の知見にもとずいてなされたものであって、その要旨とするところは、C 0.12% 以下、N 0.013% 以下、Si 1.0% 以下、Mn 1.0% 以下、S 0.010% 以下、Cr 16~19%、Mo 0.75~1.25% を基本組成としまたはこれにさらに Cu 1.0% 以下および Ni 1.5% 以下の一方または双方を含み、且 Cu と Ni が共存する場合は、それぞれの量が第3図に示すダブル・ハッチの領域 A B C' D の範囲内にあるように含有させ、残部は製鋼上不可欠の不純物および鉄からなる鋼で、(a) Cr_2O_3 を主たる組成とする厚さ 25Å 以上の表面皮膚あるいは (b) MnCr_2O_4 または MnSiO_3 を含む MnCr_2O_4 を主たる組成とする厚さ 500Å 以上の表面皮膚 (a)、(b) いずれかを有することを特徴とする高耐食性フェライトステンレス鋼にある。

以下、本発明鋼の基本成分を成する各元素の成分範囲を前記のように限定した理由を説明する。

C：炭素は炭素とともに浸入型固溶体を形成し、

(9)

引張強さを増大し、伸びを低下せしめる。通常は、0.05% 含有するが、JIS 規格の上限値 0.12% を添加しても本発明鋼の組成範囲であれば、耐食性におよぼす影響はほとんどない。したがって、炭素の含有量の上限を 0.12% とする。

N：炭素と同じ固溶強化作用を有するうえ、Al が存在すると AlN を形成し表面性状を劣化するため 0.013% 以下とする。

Si、Mn：本来、両元素は溶鋼の脱酸剤として使用されるものであるが、本発明者らの知見によれば、耐食性にすぐれた表面皮膚の一つは MnCr_2O_4 または MnSiO_3 を含む MnCr_2O_4 であり、これらの生成は Si、Mn に起因する。それゆえ、より安定した耐食性のある皮膚を生成せしめるために、Si、Mn を加え、 MnCr_2O_4 、 MnSiO_3 または SiO_2 を生成せしめ皮膚の密着性を向上せしめる方が有利なことがある。しかし、Si、Mn があまり高いと素地を硬化するので、1.0% を上限とした。

S：イオウは、Mn、Ca などと結合して、水溶性の MnS 、 CaS を生成する。これらは塩化物水溶

(10)

液にふれると溶出し、食孔を形成する。これは耐食性を劣化するので、含有量は低くする必要がある。それゆえ、その上限を0.010 多とする。

Cr:クロムは耐食性を維持する基本的元素であり、最低16 多は必要である。周知のとおり耐食性はCr 量の増加とともに増大するが、あまり多量であると、熱間加工性を阻害するので、上限を19 多とする。

Mo:モリブデンは不動態化電流密度を小さくし、不動態皮膜を安定化して耐食性を向上する。特に、塩化物水溶液中において、孔食電位を貴にし、耐孔食性を改善するもつとも効果的な元素である。その添加量が0.75 多以下では効果は少なく、1.25 多をこえて多量に添加しても相加効果は少ないので、その範囲を0.75~1.25 多とする。

Cu:銅は非酸化性酸水溶液中において、腐食電位を貴にするので、Mo とともに耐食・耐錆性を改善する重要な元素である。本発明者らの研究によれば、Cu は後述のNi と共存すると、鋼の耐食性を著しく向上せしめる。その有効添加量は第3 図に

(11)

Cr_2O_3 、 MnCr_2O_4 および MnSiO_3 を含む MnCr_2O_4 などを主成分とする酸化皮膜を生成する。そして、皮膜の厚さは、一定の温度において、時間の平方根に比例して増大する。第4 図は、露点-25℃の H_2 中で、第1 表の合金1、合金3 および合金4 を800℃で加熱したときの皮膜の成長を示す。皮膜は主成分がほとんど MnCr_2O_4 であるが、Cu および Cu+Ni を添加した鋼は皮膜の成長が促進されている。

これらの皮膜は第2 図に示したように、 Cr_2O_3 皮膜のときは、もつとも耐食性にすぐれ、25 μ でも皮膜のない鋼に比較して、腐食度は半分以下になる。 MnCr_2O_4 または MnSiO_3 を含む MnCr_2O_4 を主成分とする皮膜は、腐食度を半減せしめるに必要な膜は500 μ である。それ以上厚ければ、腐食度は益々低減する。

以下、本発明の効果を実施例により、さらに具体的に示す。

実施例1

第1 表に示す成分の試料を真空溶解炉(120kg)

(13)

特開昭55-141545(4)

示すとおりであるが、耐硫酸腐食性を向上せしめる量はNi が添加されない場合、第3 図に示す通り0.2 多以上であり、Ni が添加されると、Cu の必要量は減少する。Cu 量は0.5 多をこえると耐食性は著しく向上するが、フェライトまたはオーステナイトに固溶し、基地を強化するものの1.0 多を超えると熱間加工性を損うので1.0 多を上限とする。

Ni:電気化学的にFe、Cr よりも貴で、活性域における腐食を抑制するため、耐食性を著しく向上する。また、中性塩化物水溶液や非酸化性酸に対する耐食性も向上し、不動態皮膜を強化する機能を有している。このため、Ni を積極的に添加しているが、第3 図から明らかなように、非酸化性酸雰囲気においてはCu より耐食性向上効果は小さい。また、価格も高いためNi 単独で使用するよりもCu と併用して添加するので、Ni の上限を1.5 多とする。

以上のように成分を限定したフェライトステンレス鋼は、前に記したように高温の弱酸化性雰囲気

(12)

で溶製し、得られた鋼塊を皮剥ぎしたのち、1200℃で、熱間鍛造し、25mm厚のスラブを製した。熱延は1150℃でおこなひ、4mmに仕上げ、870℃で粗焼鈍し、酸洗して冷間圧延に供した。冷間圧延は一回圧延とし、仕上り板厚は0.8mm、仕上焼鈍は露点を-40°、-30°、-25°、および-10℃に調節した $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ 雰囲気中において800~900℃で10~130分間(時には300分)おこなった。

(14)

第 1 表

化 学 组 成 (%)										
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Cu	Ni	N
合 金 1 *	0.053	0.45	0.46	0.028	0.007	16.5	0.98	—	—	0.0105
合 金 2	0.017	0.15	0.20	0.020	0.004	18.9	0.97	—	—	0.0110
合 金 3	0.060	0.48	0.56	0.018	0.006	16.37	1.00	0.24	—	0.009
合 金 4	0.070	0.43	0.54	0.022	0.007	16.35	1.06	0.39	0.45	0.011
合 金 5 **	0.007	0.016	0.006	0.002	0.006	17.38	1.01	—	—	0.0035

(15)

注*: SUS 430

**: 17Cr-1Mo-Fe 合金

特開昭55-141545(5)

表面皮膜の組成および構造の解析は電子回折およびマイクロオージェ電子分光法でおこない、耐食性試験は DIN 50018 による SO_2 ガス腐食試験および 1 当量 H_2SO_4 水溶液 (50℃) の浸漬試験である。

第 2 表に、合金 1, 2 および 5 (17Cr-1Mo-Fe 合金) の表面皮膜の組成構造と光輝焼鈍条件との関係を示す。-30℃以上の露点の雰囲気中で生成された合金 1 の表面皮膜の主成分は MnCr_2O_4 であり、これに少量の SiO_2 が混在する。露点の高い (-10℃) 雰囲気では、 MnCr_2O_4 、および SiO_2 のほかに、 $\text{Mn}(\text{Fe} \cdot \text{Cr})_2\text{O}_4$ が検知された。これに対し、合金 5 は -25 ~ -30℃ 雰囲気中で $(\text{Cr} \cdot \text{Fe})_2\text{O}_3$ 、-10℃ では FeCr_2O_4 を生成している。-40℃ のような露点が極めて低い雰囲気では、酸化皮膜は生成されず、 O_2 の吸着した物理吸着層または Cr-Si-O 系の擬似化合物を形成したにすぎない。それぞれの表面皮膜の厚さは、第 2 表の「皮膜厚さ」の欄に示したとおりである。

(16)

第 2 表

	900℃×10分				化合物
	-10°	-25°	-30°	-40°	
合金 1	MnCr_2O_4 $\text{Mn}(\text{FeCr})_2\text{O}_4$ SiO_2	MnCr_2O_4 SiO_2	MnCr_2O_4 SiO_2	Cr-Si-O 系 化合物	
合金 2	MnCr_2O_4 $\text{Mn}(\text{FeCr})_2\text{O}_4$ SiO_2	MnCr_2O_4 SiO_2	MnCr_2O_4 SiO_2	Cr-Si-O 系 化合物	
合金 5	FeCr_2O_4 $(\text{Cr} \cdot \text{Fe})_2\text{O}_3$	$(\text{Cr} \cdot \text{Fe})_2\text{O}_3$	$(\text{Cr} \cdot \text{Fe})_2\text{O}_3$	O_2 吸着層	
合金 1 以上の皮膜厚さ*	1480 Å	1585 Å	275 Å	—	
合金 2 以上の皮膜厚さ	1200 Å	550 Å	250 Å	—	
合金 5 以上の皮膜厚さ	590 Å	290 Å	150 Å	—	

(17)

注*: 数値は皮膜の全厚を示す。
**: 主組成を示す

第 3 表は第 2 表に示した表面皮膜を有する第 1 表の合金 1 と 5 の腐食度を示すが、この表から明らかのように、500 Å 以上の MnCr_2O_4 を有する試料は耐食性にすぐれており、 $(\text{Cr} \cdot \text{Fe})_2\text{O}_3$ は約 100 Å で、すでに MnCr_2O_4 を上回る耐食性を有することが明らかである。すなわち合金 1 は、素材 (皮膜のない) に比較して腐食度は低減し、耐食性は向上する。合金 5 も全く同じ結果である。

第 3 表 (単位: $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$)

時間 (分)	900℃							
	合金 1				合金 5			
	-10°	-25°	-30°	-40°	-10°	-25°	-30°	-40°
10	19.1	29.5	70.7	74.9	108	34	5.7	80.5
60	2.5	2.5	56.7	76.5	9.6	2.6	3.4	75.4
130	—	0	—	—	—	—	—	—
300	—	0	2.5	—	—	—	—	—

未処理材: 77.6 (合金 1)

85.0 (17Cr-Fe 合金)

(18)

実施例 2

実施例 1 と同じ方法で、合金 1 の耐食性におよぼす Cu および Ni の効果を調べた。試料は合金 3 および 4 (第 1 表) である。第 4 表に皮膜の生成条件と皮膜の組成・構造を示す。第 5 表はその腐食度である。比較のために、合金 1 の結果を併記した。第 4 および 5 表から明らかなように、Cu および Ni の添加は表面皮膜の組成・構造には大きな変化をあたえないが、皮膜の成長を助長し、その結果、腐食度を低減し、耐食性を向上する。

MnCr_2O_4 または MnSiO_3 を含む MnCr_2O_4 の皮膜厚さを約 600 \AA に一定にした時の耐硫酸腐食性におよぼす Ni, Cu および Cu+Ni の効果は第 6 表に示すとおりである。Ni, Cu および Cu+Ni の添加は皮膜の厚さが一定では、それぞれを添加することにより、より一層の耐食性向上効果を増進することが知られる。

第 5 表
(単位: $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$)

試料	処理温度 d.p.	800°C × 10 分		
		-25°	-36°	-47°
合金 1		37.2	59.4	67.0
合金 3		47.9	62.6	-
合金 4		26.6	26.6	-

未処理: $77.6 \text{ g}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$

(21)

第 6 表

試料	合金種	化学組成(%)				耐食性		備考
		Cr	Mo	Ni	Cu	DIN50018 試験結果	0.5% H_2SO_4 浸漬結果 ($\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$)	
1	SUS434	165	0.98	-	-	-	478	比較材
2	Ni 添加	170	0.99	0.12	-	△	470	
3	"	167	0.99	0.50	-	○	450	
4	"	170	0.97	0.88	-	○	435	
5	Cu 添加	170	1.00	-	0.13	△	469	
6	"	170	0.99	-	0.25	○	330	
7	"	169	0.99	-	0.51	◎	120	
8	Cu+Ni 添加	168	0.97	0.30	0.14	△	286	
9	"	171	0.98	0.31	0.30	◎	121	
10	"	168	0.99	0.53	0.49	◎	110	

注: △は SUS434 (合金 1, 第 1 表) の腐食度を基準とし、これと同等のものを△、ややすぐれているものを○、著しくすぐれているものを◎で表示する。

(22)

第 4 表

試料	温度 d.p.	800°C × 10 分		
		-25°	-36°	-47°
合金 1		MnCr_2O_4 ** $\text{Cr}_2\text{O}_3, <(\text{Cr-Fe})_2\text{O}_3>$ SiO_2	MnCr_2O_4 ** MnSiO_3	Cr-Si-O 化合物
皮膜厚さ*		452 \AA	214 \AA	-
合金 3		MnCr_2O_4 ** $\text{Cr}_2\text{O}_3, <(\text{Cr-Fe})_2\text{O}_3>$ SiO_2	MnCr_2O_4 ** MnSiO_3	Cr-Si-O 化合物
皮膜厚さ*		584 \AA	289 \AA	-
合金 4		MnCr_2O_4 ** $\text{Cr}_2\text{O}_3, <(\text{Cr-Fe})_2\text{O}_3>$ SiO_2	MnCr_2O_4 ** MnSiO_3	Cr-Si-O 化合物
皮膜厚さ*		1086 \AA	509 \AA	-

注: * 数値は皮膜の全厚を示す。
** 主組成を示す。

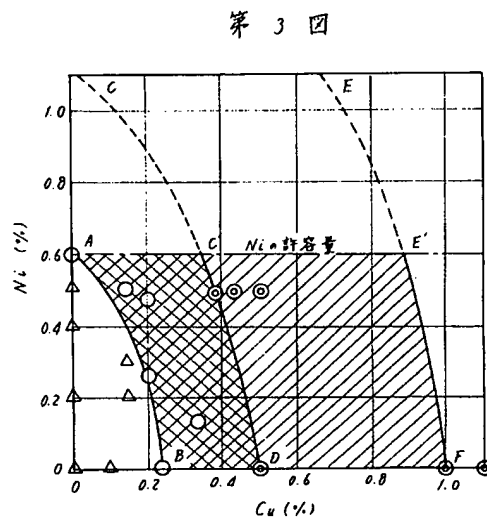
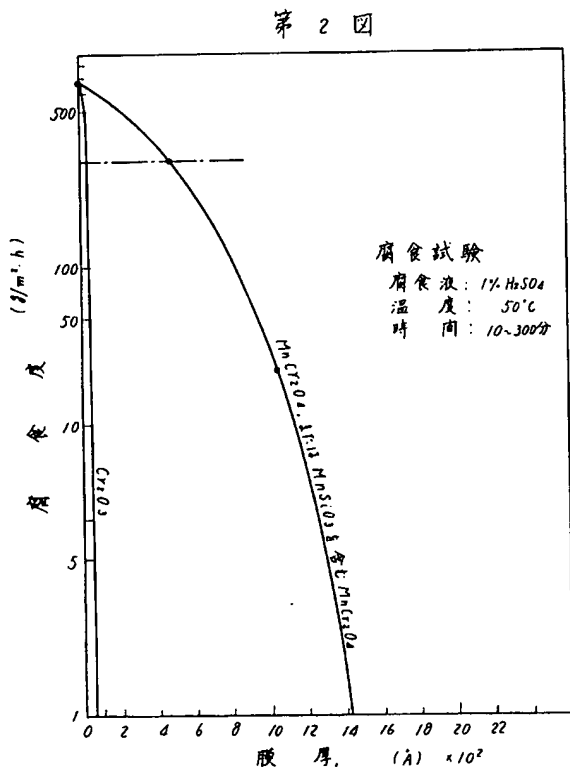
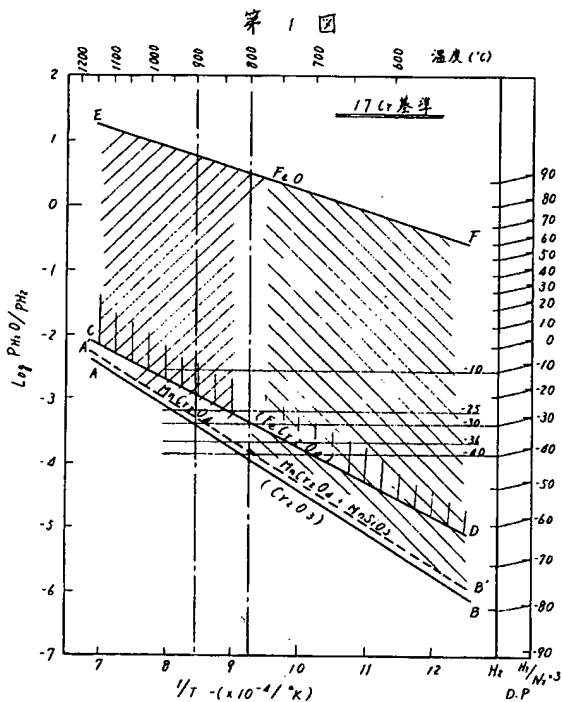
(20)

4. 図面の簡単な説明

第1図は17Crを基盤とした合金の表面皮膜の組成におよぼす露点(酸素ポテンシャル)と温度の影響を示す図、第2図は表面皮膜(Cr_2O_3 , MnCr_2O_4 , MnSiO_3)の膜厚と腐食度との関係を示す図、第3図はフェライトステンレス鋼の耐食性におよぼすCu, Ni量の影響を示す図、第4図は酸化皮膜の成長におよぼすCu, Niの影響を示す図である。

特許出願人 新日本製鐵株式会社
代理人 大関和夫

(23)



第 4 図

